Searching PAJ Page 1 of 2

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

07-278374

(43) Date of publication of application: 24.10.1995

(51)Int.Cl.

CO8L 23/10 CO8K 5/20

(21)Application number: 06-093763

(71)Applicant: NEW JAPAN CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

(72)Inventor: KITAGAWA HIROSHI

YANA YOSHITAKA

**IKEDA NAOKI** 

YOSHIMURA MASAFUMI MIZOGUCHI KAZUAKI

### (54) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a propylene resin composition comprising PP resin, a crystal-nucleating agent, and a specific tricarboxylic acid amide compound, high in crystallization temperature, excellent in transparency, and useful for films, etc.

06.04.1994

CONSTITUTION: This polypropylene resin composition comprises (A) 100 pts.wt. of wt. resin, (B) a crystal–nucleating agent comprising one or more compounds selected from an aromatic carboxylic acid metal salt, an aromatic carboxylic acid anhydride, an aromatic phoshoric acid metal salt, an aromatic phosphoric acid ester amine salt, and a sorbitol derivative such as dibenzylidene sorbitol preferably in an amount of 0.001–5 pts.wt., and (C) one or more kinds of tricarboxylic acid amide compounds of the formula (R1–R3 each is, cycloalkyl, etc.) preferably in an amount of 0.001–5 pts.wt.

 $CE_2 = CONER^4$   $CE_3 = CONER^3$  $CE_4 = CONER^3$ 

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

05.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3430626

Searching PAJ Page 2 of 2

[Date of registration]

23.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出職公開發号

特開平7-278374

(43)公開日 平成7年(1995)10月24日

(51) Int.CL6

織別配号

庁内整理番号 ΡI 技術表示會所

COSL 23/10 C08K 5/20

KEW

## 審査請求 京請求 請求項の数6 FD (全 6 頁)

(21)出職番号	<b>特顧平6-93763</b>	(71)出廢人	000191250 新日本理化株式会社
(22)出版日	平成6年(1994)4月6日	(72) 発明者	京都府京都市伏見区酸島矢倉町18番地 北川 宏
			京松府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本惡化株式会祉内
		(72) 発明者	架 古孝
			京松府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内
		(72)発明者	海田 遺紀
			京都府京都市伏見区葭岛矢倉町13各地 新
			日本郊化株式会社内
			最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系質節組成物

#### (57)【要約】

【目的】 結晶化温度が高く、且つ遠明性が大幅に改良 されたポリプロピレン系樹脂組成物を提供する。

【構成】 本発明に係るポリプロピレン系樹脂組成物 は、ポリプロピレン系樹脂と、結晶化核剤とトリカルバ リル酸系アミド化合物とを含有する。ここで、効果的な 結晶化核剤として、芳香族カルボン酸金属塩、芳香族カ ルボン酸無水物、芳香族リン酸エステルの金属塩、芳香 族リン酸エステルのアミン塩及びソルビトール系誘導体 が挙げられ、特にソルビトール系誘導体が推奨される。

(2)

特闘平7-278374

(3)

2

#### 【特許請求の範囲】

【請求項 1 】 ポリプロビレン系制脂と、結晶化核剤と 一般式(1)で表される1種若しくは2種以上のトリカ ルバリル酸系アミド化合物とを含有することを特徴とす るポリプロピレン系樹脂組成物。

1

【化1】

$$\begin{array}{c}
CH_7 - CONHR^2 \\
CH_2 - CONHR^3
\end{array}$$
(1)

[式中、R1、R1、R1は同一又は異なって、水素原 子、シクロアルキル基、一般式(2)又は一般式(3) で表される基を表す。但し、R1、R1、R1の何れもが 水素原子であることはない。]

(ft2]

[式中、R1は炭素数1~3のアルキル基を表す。aは \*

[式中、R\*、R\*は同一又は異なって、炭素数1~5の アルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基又はハロゲン 基を表す。c. dは同一又は異なって、0~3の整数を 表す。]

【請求項4】 ソルビトール誘導体が、ジベンジリデン ソルビトール、ビス (p-メチルベンジリデン) ソルビ 30 トール、ビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトー ル、ビス(2、4-ジメチルベンジリデン)ソルビトー ル、ビス(3、4 - ジメチルベンジリデン)ソルビトー ル、ビス(3、5-ジメチルベンジリデン)ソルビトー ル、ビス(p - クロロベンジリデン)ソルビトール、ベ ンジリデンーpークロロベンジリデンソルビトール、ベ ンジリデンーアルキル置換ベンジリデンソルビトールで ある請求項1又は請求項2に記載のポリプロピレン系制 脂組成物。

【論求項5 】 アミド系化合物が、トリカルバリル酸ト リシクロヘキシルアミド、トリカルバリル酸トリス (2) ーメチルシクロヘキシルアミド)、トリカルバリル酸ト リシクロヘキサンメチルアミド及び/又はトリカルバリ ル酸トリス(2、3-ジメチルシクロヘキシルアミド) である請求項1~4の何れかの項に記載のポリプロピレ ン系樹脂組成物。

【請求項6】 ポリプロピレン系樹脂100重量部に対 し、結晶化核剤及びアミド系化合物を失っ()。()() 1~ 5重量部配合してなる請求項1~5の何れかの項に記載 のポリプロピレン系制脂組成物。

\* 1~5の整数を表す。] [(13)

[式中、R'は炭素数1~3のアルキル基を表す。りは 0~5の整数を表す。]

【論求項2】 結晶化核剤が、芳香族カルボン酸金属 塩、芳香族カルボン酸魚水物、芳香族リン酸エステルの 金属塩、芳香族リン酸エステルのアミン塩及びソルビト 10 ール系誘導体よりなる群から選ばれる1種若しくは2種 以上の化合物である請求項1に記載のポリプロピレン系 植脂組成物。

【請求項3】 ソルビトール誘導体が、一般式(4)で 表される化合物である請求項1又は請求項2に記載のボ リプロピレン系樹脂組成物。

[fk4]

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、透明性の改善されたボ リプロピレン系樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】ポリプロピレン系樹脂は、成形性、機械 特性、電気特性等が優れているために、フィルム成形、 シート成形、プロー成形、射出成形等の素材として、様 々な分野に応用されている。

【0003】しかし、当該樹脂は、一般的には優れた物 性を有しているものの結晶性であるために透明性が良く ないという問題点があり、その応用分野においては商品 価値を損なっている場合がある。

【0004】今までにポリプロピレン系樹脂の結晶性及 び/又は透明性を改良することを目的として種々の試み が行われてきた。例えば、ポリプロピレン系樹脂に対 し、カルボン酸の金属塩、芳香族カルボン酸の金属塩又 は無水物、芳香族リン酸エステルの金属塩又は脂肪族多 価アミンの塩、脂肪族ジカルボン酸のアミン塩や金属 塩、ソルビトール誘導体等を結晶化核剤として添加する 方法が知られている。

【りり05】しかしながら、これらの化合物の中には効 果が不十分であったり、樹脂の改質効果を示す結晶化核 剤に対しても、その用途によっては、更に高い透明性が 求められており、尚、改善の余地が認められる。

50 [0006]

(3)

特闘平?-278374

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述したような結晶化核剤の問題点を解消し、透明性のより向上したポリプロピレン系樹脂組成物を提案することを目的とする。

3

[0007]

【課題を解決するための手段】を発明者らは、かかる現状に鑑み、当該課題を解決すべく親意検討を行った結果。ポリプロビレン系樹脂に対し、従来公知の結晶化核剤と特定の構造を有するアミド系化合物とを併用することで、透明性の改善効果を示し得ることを見いだし、か 19 かる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明に係るポリプロピレン系制脂組成物は、結晶化核剤と一般式(1)で表される1種若しくは2種以上のトリカルバリル酸系アミド化合物を含有することを特徴とする。

[式中、R1、R1、R1は同一又は異なって、水素原子、シクロアルキル基、一般式(2)又は一般式(3)で表される基を表す。但し、R1、R1、R1の何れもが水素原子であるととばない。]

[化6]

[式中、R\*は炭素数1~3のアルキル基を表す。 a は 1~5の整数を表す。]

[0011]

[ft?]

[式中、R1は炭素数1~3のアルキル基を表す。 b は 0~5の整数を表す。]

【0012】一般式(1)で示されるアミド系化合物は、所定のトリカルバリル酸又はその無水物又はそのエステルと1種苦しくは2種以上のモノアミンとを従来公知の方法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。

【0013】本発明に係るアミド系化合物には、モノアミド化合物、ジアミド化合物及びトリアミド化合物の何れのアミド系化合物も含まれる。

【0014】当該モノアミンとしては、シクロヘキシル

アミン、2-メチルシクロヘキシルアミン、3-メチルシクロヘキシルアミン、4-メチルシクロヘキシルアミン、2、4-ジメチルシクロヘキシルアミン、2、4-ジメチルシクロヘキシルアミン、2、5-ジメチルシクロヘキシルアミン、3,4-ジメチルシクロヘキシルアミン、3,6-ジメチルシクロヘキシルアミン、3,6-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリメチルシクロヘキシルアミン、テトラメチルシクロヘキシルアミン、、カロヘキシルアミン、、シクロヘキサンメチルシクロヘキサンメチルアミン、メチルシクロヘキサンメチルアミン、ドリメチルシクロヘキサンメチルアミン、トリメチルシクロヘキサンメチルアミン、トリメチルシクロヘキサンメチルアミン、トリメチルシクロヘキサンメチルアミン、トリメチルシクロヘキサンメチルアミン、トリメチルシクロヘキサンメチルアミン、トリメチルシクロヘキサンメチルアミン、トリメチルシクロヘキサンメチルアミン等が例示される。

4

【0015】本発明に係る結晶化核剤としては、一般にポリプロピレン系制脂組成物の結晶化温度及び/又は透明性を高め得る化合物であれば特に限定されるものではなく、具体的には、芳香族カルボン酸金属塩、芳香族カルボン酸無水物、芳香族リン酸エステルの金属塩、芳香族リン酸エステルのアミン塩及びソルビトール系誘導体20 よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物が例示され、中でもソルビトール系誘導体が推奨され

【①①16】芳香族カルボン酸の金属塩としては、安息香酸ナトリウム、pーtertープチル安息香酸ナトリウム、ヒドロキシビス(pーtertープチル安息香酸)アルミニウム(以下「TBBA」と略記する。)等が例示される

【①①17】芳香族カルボン酸の無水物としては、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、アルキル置換安息香 30 酸の無水物等が例示される。

【① ① 1 8 】 芳香族リン酸エステルの金属塩としては、リン酸ビス(p - tert-ブチルフェニル)ナトリウム、リン酸 2, 2 - メチレンビス (4, 6 - ジーtert-ブチルフェニル)ナトリウム (以下「PBF」と略記する。) 等が例示される。

【0019】芳香族リン酸エステルのアミン塩としては、リン酸2、2 ーメチレンビス(4,6-ジーtertーブチルフェニル)と脂肪族多価アミンのアミン塩等が例示される。

46 【①①②①】ソルビトール系誘導体としては、一般式 (4)で衰される対称型又は非対称型のジアセタール化 合物が例示される。

[0021]

(1L8)

[式中、R°、R'は同一又は異なって、炭素数1~5の アルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基又はハロゲン 基を表す。 c. dは同一又は異なって、0~3の整数を 10 衰す。]

【0022】当該ジアセタール化合物として、より詳し くは、ジベンジリデンソルビトール(以下「DBS」と 略記する。) ビス (p-メチルベンジリデン) ソルビ トール(以下「MDBS」と略記する。)、ビス(p-エチルベンジリデン) ソルビトール、ビス (2、4-ジ メチルベンジリデン) ソルビトール、ビス (3、4-ジ メチルベンジリデン〉ソルビトール(以下「DMBS」 と略記する。) ビス (3、5 - ジメチルベンジリデ ン) ソルビトール、ビス (p - クロロベンジリデン) ソ 20 ルビトール、ベンジリデン・p - クロロベンジリデンソ ルビトール、ベンジリデン・アルキル置換ベンジリデン ソルビトール等が例示される。

【0023】尚、本発明に係る結晶化核剤は、本発明の 効果を損なわない限り単独で又は2種以上を適宜組み合 わせて併用しても良い。

【()()24】本発明に係る結晶化核剤とアミド系化合物 との組み合わせにおいて、特にその併用効果が優れてい るものとして、ソルビトール系誘導体と、トリカルバリ ル酸トリシクロヘキシルアミド(以下「CHA」と略記 する。)、トリカルバリル酸トリス(2-メチルシクロ ヘキシルアミド)(以下「2MCHA」と略記す る。)、トリカルバリル酸トリシクロヘキサンメチルア ミド(以下「CHMA」と略記する。)、トリカルバリ ル酸トリス(2、3-ジメチルシクロヘキシルアミド) (以下「DCHA」と略記する。) よりなる群から選ば れる1種若しくは2種以上のアミド系化合物との組み合 わせが例示できる。

【0025】本発明に係るトリカルバリル酸系アミド を与えることなく透明付与効果を示すことから、ポリブ ロビレン系制脂組成物の顕著な透明性改質剤として作用 していると考えられる。

【0026】本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂 とは、プロピレンを構成成分としてなる重合体であっ て、プロピレン単独重合体、プロピレンと他のαーオレ フィン類(例えばエチレン、プテン・1、ペンテン・ 1、4-メチルベンテン-1、ヘキセン-1等)令酢酸 ビニル等とのランダム又はブロック共重合体或いは前記 ポリプロピレン樹脂系と少量の熱可塑性樹脂(例えば、

高密度ポリエチレン、ポリプテン、ポリー4ーメチルペ ンテン等〉とのブレンドポリマーが例示される。特にブ ロビレン単独重合体、プロビレンーエチレンランダム共 重合体系の樹脂に対して本発明に係る結晶化核剤とアミ ド系化合物の併用効果は大きい。

【0027】かかる重合体を製造するために適用される 触媒としては、一般に使用されているチーグラー・ナッ タ型触媒はもちろん、遷移金属化合物(例えば、三塩化 チタン、四塩化チタン等のチタンのハロゲン化物) を塩 化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウムを主成分と する担体に保持してなる触媒と、アルキルアルミニウム 化合物(トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウ ムグロリド等)とを組み合わせてなる触媒系も使用でき

【0028】ポリプロピレン系樹脂成分のメルトフロー レート(以下「MFR」と略記する。JIS K 67 58-1981)は、その適用する成形方法により適宜 選択され、通常。0.1~200g/10分程度。好ま しくは0.5~100g/10分程度である。

【①①29】本発明に係る結晶化核剤の配合置は、所定 の効果が得られる限り特に限定されず適宜選択すること ができるが、通常、ポリプロピレン系樹脂100重量部 30 に対し、結晶化核剤().()()1~5重量部程度、より好 ましくは(0.01~2重量部程度である。

【0030】又、本発明に係るアミド系化合物の配合量 は、所定の効果が得られる限り特に限定されず適宜選択 することができるが、通常、ポリプロピレン系樹脂10 ①重量部に対し、①、①①1~5重量部程度、より好き しくは $0.01\sim2$  重置部程度である。

【0031】結晶化核剤及びアミド系化合物を配合する に際し、夫々り、001重量部未満の場合には所定の透 明改賢効果が得られにくく、5重置部を越えて配合した は、結晶化核剤の種類に関わらず、結晶化温度に悪影響 49 場合には配合量に見合うだけの透明改質効果が期待でき ず、実際的でないばかりか不経済であって、いずれの場 台も好ましくない。

> 【0032】本発明に係るポリプロピレン系勧脂組成物 には、使用目的やその用途に応じて適宜、従来公知のボ リプロピレン用改質剤を本発明の効果を損なわない範囲 で添加することができる。

【0033】かかるポリプロピレン用改質剤としては、 例えば、ポリオレフィン等衛生協議会編「ポジティブリ ストの添加剤衰襲」(1990年10月)に記載されて 50 いる各種添加剤が挙げられ、より具体的には、安定剤

(5)

特闘平7-278374

(金属化合物、エポキシ化合物、窒素化合物、糞化合 物、確責化合物等)、紫外線吸収剤(ベンゾフェノン系 化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等)、酸化防止剤 (フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物、イ オウ系化合物等)、界面活性剤、滑剤(パラフィン、ワ ックス等の脂肪族炭化水素、炭素数8~22の高級脂肪 酸. 炭素数8~22の高級脂肪酸金属(A1、Ca、M g. Zn) 塩. 炭素数8~18の脂肪酸、炭素数8~2 2の脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数4~2 ルとのエステル。炭素数8~22の高級脂肪酸アマイ ド、シリコーン油、ロジン誘導体等)、充填剤(タル **り、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、パーラ** イト、珪藻土、炭酸カルシウム、ガラス繊維等)、発泡 剤、発泡助剤、ポリマー添加剤の他、可塑剤 (ジアルキ ルフタレート、ジアルキルヘキサヒドロフタレート 等)、架橋削、架橋促進削、帯電防止削、難燃削、分散 剤、有機無機の顔料、加工助剤、他の核剤等の各種添加

物は、成形性、耐熱性及び剛性、耐衝駆性等の機械特性 に優れ、且つ透明性に優れる。

【0035】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、 所定の成分を従来公知の混合装置(ヘンシェルミキサ ー、リボンブレンダー等)を用いて混合した後、一軸蚊 いは二軸の押出機等で溶融混算して製造され、得られた 樹脂組成物は、フイルム、シート、小型容器、注射器、 日用雑貨品、自動車部品、コンテナー、家電部品、不織 布等の樹脂材料として好適であり、その目的とする製品 法により成形される。

[0036]

剤が倒示される。

【実施例】以下、実施例及び比較例を揚げ、本発明を詳 しく説明する。尚、結晶化温度及びヘイズは下記の方法 に従って測定した。

【0037】樹脂組成物の調製

所定のポリプロビレン系樹脂100重量部に所定量の結

晶化核剤及びアミド系化合物を配合し、ヘンシェルミキ サーで復合後、20㎜4の一軸押出機でペレット化す

【0038】結晶化温度の測定

上記で得られたペレットを射出成形して厚さ(). 5㎜の 試験片を得る。この試験片の結晶化ビーク温度をJIS K 7121に準処して測定する。

【()()39】ヘイズの測定

上記で得られたペレットを射出成形して厚さ1㎜の試験 2の高級脂肪酸と炭素数4~18の脂肪族1価アルコー 10 片を得る。この試験片のヘイズをJIS K 6714 に導処して測定する。

【0040】実施例1~10

プロビレン-エチレンランダムコポリマー粉末(MFR = 14 g/10分) 100重置部に対し、第1表に示す 結晶化核剤及びアミド系化合物を所定量添加して樹脂組 成物を調製し、とのものの結晶化温度及びヘイズを測定 した。得られた結果を第1表に示す。

【0041】比較例1~?

アミド系化合物を添加しない他は実施例1と同様にして 【0034】かくして得られるポリプロピレン樹脂組成 26 樹脂組成物を調製し、このものの結晶化温度及びヘイズ を測定した。得られた結果を第1表に示す。

【0042】実施例11~18

プロビレンホモポリマー紛末(MFR=14g/10 分) 100重量部に第2表に示す結晶化核剤及びアミド 系化合物を所定量添加して樹脂組成物を調製し、このも のの結晶化温度及びヘイズを測定した。得られた結果を 第2表に示す。

【0043】比較例8~12

アミド系化合物を添加しない他は実施例11と同様にし に応じて射出成形、押出成形、プロー成形等の各種成形 30 て樹脂組成物を調製し、このものの結晶化温度及びヘイ ズを測定した。得られた結果を第2表に示す。

[0044]

【発明の効果】本発明に係る結晶化核剤とアミド系化合 物とを併用することにより、結晶化温度が高く、且つ透 明性が大幅に改善されたポリプロピレン系樹脂組成物を 得ることができる。

【表1】

**特関平7-278374** 

10

(5)

	<b>蒜品化填剤 (焦燥浴)</b>				アミド系化合物(重量部)				ヘイズ	結晶化湿度	
	DBS	MDBS	DMBS	PBF	TBBA	СНА	MCHA	СНМА	DCHA	(%)	(°C)
突流列 1 次连续列 3 次连续列 5 次连续列 6 次连线列 7 次连线列 8 次连线列 9 次连线列 9	0.2	0.2 0.1 0.1 0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2 0.2 0.2 0.2 0.1 0.2	0.2	0.2	9.3 11.0 7.7 7.6 24.7 10.4 8.3 13.4 13.0 22.2	111 111 115 115 115 113 114 114 114
近被例 1 近較例 2 近較例 3 比較例 4 此較例 5 近較例 6 丘較例 7	0.2	0.2	0.2	0.2 0.1	0.2					20.3 11.5 21.9 11.6 42.0 49.3 48.2	110 114 113 115 115 113

【表2】

20

	<b>結化核剤(亜氨酸)</b>				アミド系化合物(重量部)				<b>147</b>	<b>福思化退度</b>	
	DBS	MDBS	DMBS	PBF	TBBA	CHA	мсна	CHMA	DCHA	(%)	(°C)
突厥例11	6.2					0.2				22.4	124
実施例12	0.2		l		ł		0.2			19.4	124
実遂例13	0.2					İ		0.2		21.3	124
実施例 1.4	0.2	1			1			}	0.2	20.5	124
実施祭15		C. 2					0.2	İ		17.0	130
英維例16		l	0.2	ł			0.2	ĺ		16.9	130
<b>支統例17</b>				0.2	ļ		0.2	1		23.8	132
突胱例18					0.2	0.2		<b>!</b>		32.9	130
出數例 8	0.2					-				58.5	124
<b>虹酸钙 9</b>		0.2					ļ		}	20.3	131
此顧例10		ł	0.2				1	1	l	21.8	131
比較例11				0.2	1	ļ		l	ļ	40.1	132
比較例12		1		İ	0.2	ļ		l	1	50.4	129

フロントページの続き

(72)発明者 吉村 雅史

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

(72)発明者 潜口 和昭

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内